

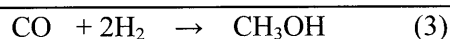
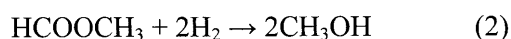
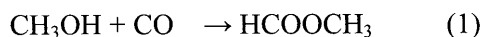
1 緒言

再生可能な資源として、バイオマスなどの有機資源の利用が期待されており、再生が可能な事から、炭酸ガスを生成しない資源として知られている。バイオマスは水蒸気等と反応させ、合成ガス(水素と一酸化炭素の混合ガス)に転換した後、メタノールを製造する事ができる。メタノールは化学品の製造原料、メチル *t*-ブチルエーテルの原料等として世界で年間約 3000 万トン消費されており、イオウ分や窒素分が全く含まれていない事から、スーパークリーン燃料として知られており、最近では燃料電池の燃料としても期待されている。

現在メタノールは銅系触媒を主流とする固体触媒を用いて、合成ガスから製造されているが(ICI 法, 250–300 °C, 5–10 気圧, Cu-Zn 触媒), この反応は激しい発熱反応であるため、転化率に平衡制限がある。図 1 にメタノール合成の平衡転化率の圧力依存性と温度依存性を示す。高温高压での生産条件ではワンパス平衡転化率は 20% 前後であり、効率は極めて低い。反応温度が 200 °C 以下になると、平衡転化率は高く、理論的には 100% になることがわかる。しかし速度論的には不利になり、現在の Cu-Zn 触媒では 200 °C 以下の反応活性がほとんどゼロに近い。この限界を打ち破る一つの手段として、低温でも高い反応活性を持つ触媒による、低温液相メタノール合成が期待されている。

合成ガスからの低温メタノール合成について、現在までいくつかの研究例がある。大別すると、以下の二種の方法であるが、いずれの方法でも反応ルートは不均一相 Cu-Zn 触媒上での高温反応ルートとは異なる。

1, 一段法蟻酸メチル還元法



BASF 法, Leonard 法, Halcon/SD/Bethlehem Steel 法などは、このルートである。

2, ワンステップで上記二段反応を完成する一段合成法

米国 Brookhaven National Lab. (BNL) 法, 日本の三井石化法などの開発例がある。上記の方法

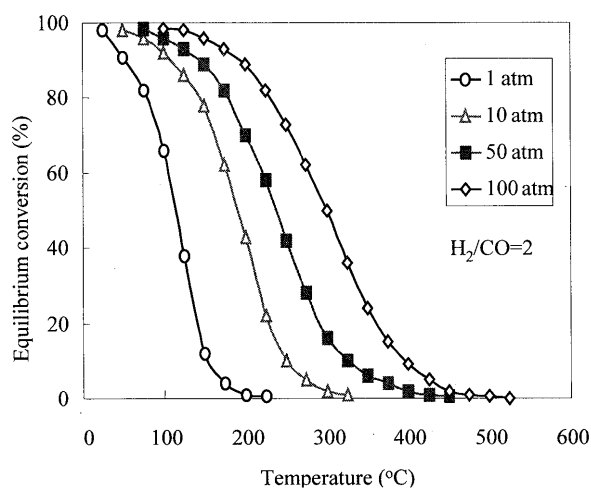
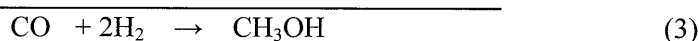
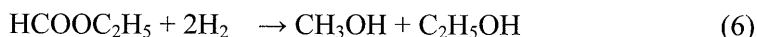
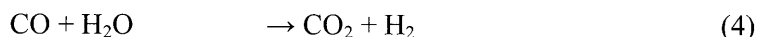


Fig.1 Theoretical maximum CO , conversion from thermodynamics

は全て液相均一系反応で、アルカリ金属アルコキシド触媒(CH_3OK , CH_3ONa など)を使用している。これは一段目の CO 挿入反応では、強い塩基であるアルコキシド触媒が不可欠なためである。しかしこれらの触媒は主にメタンの水蒸気改質反応、あるいは石炭のガス化から、作られる合成ガスに含まれる炭酸ガスと水に被毒される。このため、原料ガスである合成ガス中の炭酸ガスと水を、ppb オーダーまで除去するコストが、かかりすぎるため、実用化に至っていない。

我々は、炭酸ガスを含む合成ガスから、低温メタノール合成のプロセスを提案し、このプロセスのための固体触媒の開発を行った。全体の反応経路は以下の通りである。



(4)式から(6)まであわせると、(3)式になる。合成ガスと炭酸ガス以外に水も、反応に関わっている事が分かる。このように従来の方法では、触媒被毒物質であった炭酸ガス、水蒸気がこのプロセスでは逆に利用され、反応を促進する役割を果たす事が、本方法の特徴であり、利点である。アルコール溶媒は単純な溶媒ではなく、反応式(4)～(6)で示すように、触媒作用を持つ溶媒である。

本研究では、上記の反応式(4)～(6)に示した新しい低温合成ルートを、新規触媒の開発により実現させた。

2 実験

2.1 触媒の調製法 (Cu/ZnO 触媒)

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液を、 Na_2CO_3 の水溶液と同時に 338K の温水に滴下し、その温度に維持しながら、 $\text{pH}=8.5$ に制御しながら滴下を続けた。生成した沈殿物をろ過、洗浄、乾燥後、623 K で1時間焼成した。5%水素を含む窒素気流下で還元してから、さらに1%酸素を含む窒素で処理し、表面不動態化処理を行い、反応に用いた。

2.2 メタノール合成反応

メタノール合成反応は、バッチタイプと流通式セミバッチタイプで行った。磁石攪拌子攪拌タイプとモーター式による強制攪拌タイプ二種類のオートクレーブ(内容量約 85ml)を用いた。触媒とエタノール等のアルコール溶媒をオートクレーブ内に入れた後、内部を 2 MPa の合成ガスで3回置換し、炭酸ガスを含む合成ガス (CO 32 %, CO_2 4.7 %, Ar 3.1 %, H_2 balance) で 3 MPa に加圧した。 Ar は一酸化炭素あるいは炭酸ガス転化率を計算するための内部標準物質として用いた。セミバッチタイプの反応では、オートクレーブの出口を冷却し、アルコール溶媒の流失を防ぎながら反応を行った。また超臨界相でのメタノール合成も行った。総炭素転化率(Total Carbon Conversion)は以下のように計算した。

$$\text{総炭素転化率} = \text{CO 転化率} \times X + \text{炭酸ガス転化率} \times Y$$

X: 原料ガス中一酸化炭素対総炭素の割合; Y: 原料ガス中炭酸ガス対総炭素の割合

3 結果と考察

3.1 アルコールの添加効果

低温メタノール合成での、アルコールの添加効果を調べた結果を Table 1 に示す。2-ブタノールの活性が最も高く、転化率は47.2%であった。また、すべてのアルコールでメタノールの選択性は非常に高かった。この低温メタノール合成の律速段階は(5)式のギ酸エステルの生成する反応であり、アルコールの酸素が、ギ酸塩のカルボニル基を求核攻撃する反応である。この反応の起こりやすさは、攻撃するアルコールのアルキル基による立体障害が小さく、誘起効果が大きいほど反応が促進される。このため、立体障害が比較的少なく、誘起効果が大きい第二級アルコールである 2-ブタノールが最適な反応溶媒であったと、考えられた。各種アルコール溶媒の反応活性の順番は、エステル化反応における各種アルコールの反応活性の順番と一致しており、本低温メタノール合成の律速段階は(5)式の反応であることが裏付けられた。

Table 1 Effect of alcohol on conversion and selectivity

Solvent	Yield of MeOH /%	Total carbon Conv. /%	Sel. of MeOH /%	Sel. of Methyl Formate /%	Sel. of HCOOR /%
Methanol	39.8	--			
Ethanol	33.0	33.5	98.6	0.12	1.31
1-Propanol	34.5	35.2	98.1	0.14	1.79
1-Butanol	34.3	34.4	99.8	0.20	0
2-Butanol	46.5	47.2	98.9	0.36	0.70
iso-Butanol	29.6	29.9	99.6	0.44	0
1-Pentanol	34.1	34.3	99.7	0.32	0
1-Hexanol	34.4	34.6	99.7	0.26	0
2-Butanol*	30.6	31.2	98.3	0.22	1.44

* : ICI Catalyst
Cat., 3.00g, 170°C, 50 bar, 20 ml/min, 20 h. CO/CO₂/H₂/Ar =32/5/60/3

3.2 アルコールの添加効果

低温メタノール合成における最大の特徴は、低温における高い平衡転化率である。これを実証するために、反応に用いる触媒重量を増やし、高い転化率が得られるかどうか、確かめた。高温メタノール合成では平衡転化率が低いため、触媒量を増加させても、転化率は増加しない。

触媒量を 3g から 6g まで増加させて、メタノール合成を行った結果を Table 2 に示す。今回調製した Cu/ZnO 触媒は、触媒量を 3g から 6g に増加させると、転化率は 38.6 から 58.4%へと大きく増加した。生成物の 99%はメタノールであり、中間体であるギ酸エステルの生成は、非常に少なく、今回調製した触媒は、高い性能を持つことが分かった。

Table 2 Continuous methanol synthesis using various catalysts

Alcohol	Catalyst	Conversion (%)		
		CO	CO ₂	Total C
2-Butanol	ICI 3g	35.0	-9.1	29.2
2-Butanol	Home Made 3g	45.8	-8.8	38.6
2-Propanol	Home Made 3g	44.0	31.5	42.4
2-Butanol	Home Made 6g	80.3	-86.6	58.4

170 °C, 5.0 MPa, flow 20 ml/min, 20 h, CO/CO₂/H₂/Ar =32.3/5.1/59.6/3.0

3.3 超臨界メタノール合成

超臨界相は気相と液相の両方の性質を持つ。すなわち気相反応での原料と生成物の高い拡散速度と、液相で期待される高い反応熱の除去および原料と生成物の高い溶解度の二つの相の特徴を持つ。このため、今回開発したメタノール合成法を、超臨界相で行うと、高い転化率とメタノール選択率が予想されたため、アルコールを超臨界溶媒として用い、メタノール合成を行った。反応はアルコールと合成ガスをモル比で 52:10 の割合で、62atm で流通型の反

応器を用いて、543K、6時間反応させた。

種々のアルコールを用い、低温メタノール合成を行ったときの、メタノールとギ酸エステルの収率を調べた結果を、Fig.2に示す。ヘキサンは触媒作用を持たないことから、この転化率で超臨界相の反応促進効果が評価できるが、ヘキサンを添加するだけで45%の転化率であった。溶媒を入れないヘリウムだけの反応では、転化率は15%程度であったことから、増加分30%程度が超臨界相による促進効果と考えられた。また2-プロパノールと2-ブタノールで添加率は70%と高かったが、1-プロパノールでは50%で、これらに比べると低かった。また生成するギ酸エステルの収量も加えると2-プロパノールは添加率が80%と最も高かった

炭素添加率の時間変化を調べた結果をFig.3に示す。反応時間と共に、総炭素転化率は増加し、ほぼ4時間で一定の値となり、70%となった。バッチ式反応で添加率は58%であったことから、低温メタノール合成を超臨界相で行うことにより、添加率は、大きく向上することがわかった。

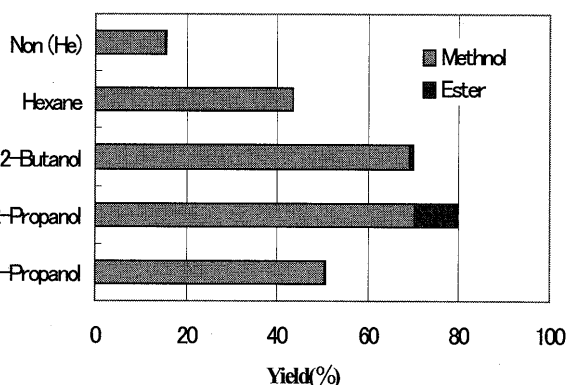


Fig.2 Effect of alcohol on the yield of methanol and alkyl formate under supercritical conditions
Conditions: 543 K; 62 atm; 6h,

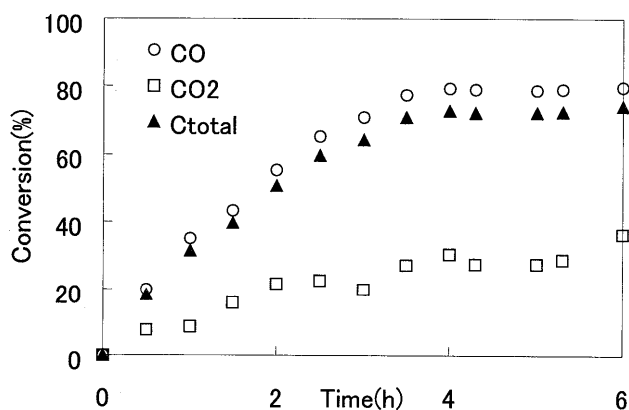


Fig.3 Conversions of methanol synthesis using 2-propanol under supercritical conditions

4 プロジェクト成果の応用・効果・構想

全世界のメタノール合成量は年間3千万トンである。現在の商用プラントは高温高压で操業するため、転化率は20%以下と低い。本研究で開発した低温メタノール合成法では、新規反応機構と、銅酸化亜鉛触媒を用いることにより、3-5MPa、423K-443Kという温和な条件で、最大ワンパス転化率、80~90%を達成した。新規触媒は長時間反応でも安定した活性を示し優れた活性を示すことがわかった。

本研究で開発した低温メタノール合成法は全ての面（反応条件、コスト、収率、ガス組成、触媒寿命）において、現在の商用プロセスを遥かに越えているため、試算では十分実用化できる事がわかっている。5年間にわたりプロジェクト研究を続け、開発したプロセスを実用化するため、さらに研究開発を行う予定である。

5 プロジェクト成果

本プロジェクトの成果は特許4件と学会論文19報に報告されており、海外において商業化が準備中である。